

Исследование возможности применения гидролизного лигнина в производстве стеновых блоков для малоэтажного строительства

К.А. Волосатова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Аннотация: Рассмотрены свойства и основные характеристики крупнотоннажного отхода промышленности – гидролизного лигнина, а также направления его рационального использования. Приведены результаты эксперимента по изучению влияния лигнина Косьвинского гидролизного завода на основные свойства цементно-песчаной композиции. Показано, что добавление гидролизного лигнина в количестве 15-20% по массе взамен вяжущего позволит получить строительный материал с маркой по средней плотности D1900-D2000 и классом по прочности при сжатии B5-B7,5.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, отход, малоэтажное строительство, стеновой материал, вторичное сырье, утилизация

Развитие горнодобывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности привело к глобальному техногенному вмешательству человека и техники в природную среду и накоплению на земной поверхности огромного количества отходов производства [1-3].

Не является исключением и растущая быстрыми темпами гидролизная промышленность, которая изготавливает ряд ценных продуктов из непищевого сырья. Для данной промышленности характерным является выделение большого количества отходов, в частности, гидролизного лигнина, которые преобладают над полезной продукцией.

В настоящее время на территории Пермского края определены несколько объектов накопленного экологического ущерба, к числу которых относится отвал гидролизного лигнина в г. Губаха, пос. Широковский [4]. За годы работы Косьвинского гидролизного завода на значительных площадях накопились отходы в виде агломераций фракции от 5 до 40 мм, которые включены в федеральный реестр объектов накопленного экологического ущерба. Отвал лигнина расположен на северо-востоке Пермского края и занимает площадь 97447 м²; высота отвала достигает 30 метров (рис. 1).



Рис. 1. – Отвалы гидролизного лигнина

а) вид со спутника на отвалы гидролизного лигнина в пос. Широковский; б) тление отвалов гидролизного лигнина

Известно, что отходы гидролизного лигнина можно рассматривать как ценный продукт для вторичного применения и переработки в качестве аналогов первичного сырья [5]. Например, в строительстве классифицированный лигнин применяется при производстве материалов и изделий с различными связующими: теплоизоляционных, кровельных, облицовочных материалов, кирпича, цемента, керамзита и т.д.

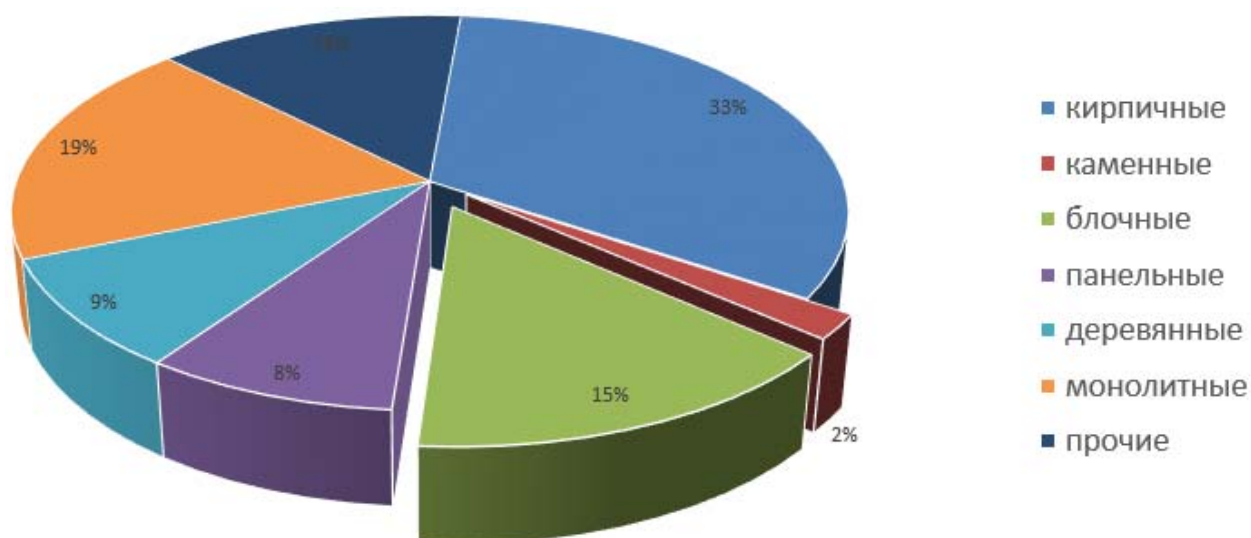


Рис. 2. – Статистика применения материалов для наружных стен в 2017 году

С учетом результатов статистических данных (рис. 2) [6], администрацией Широковского поселения Губахинского района была

поставлена задача утилизировать отвалы гидролизного лигнина в максимальном объеме, и использовать их для получения стеновых материалов, необходимых для региона: аналога блоков из пенополистиролбетона и керамзитобетона.

В связи с этим, работа по изучению возможности использования гидролизного лигнина в качестве добавки в цементно-песчаные композиции при производстве стеновых блоков для малоэтажного строительства является актуальной.

Для проведения исследований использовался лигнин Косьвинского гидролизного завода, характеристики которого приведены в таблице №1.

Таблица №1

Характеристики гидролизного лигнина

Влажность, %	45-50						
Содержание золы, %	6,49						
Групповой состав, %	Лигнин	Трудногидролизуемые полисахариды	Легкогидролизуемые полисахариды	Редуцирующие вещества	Вещества экстрагируемые спиртовой-бензольной смесью		
	67,03	30,28	1,3	3,56	8,66		
Кислотность (в пересчете H ₂ SO ₄), %	0,24						
Содержание веществ гуминового комплекса, %	от 5 до 19						
Элементный состав лигнина, %	C ^r	H ^r	S ^r	O ^r	N ^r		
	55-58	5,5-6	0,6	35	1		
Состав золы, %	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂
	1	93,4	1,5	0,3	0,3	0,3	0,1
Водопоглощение по массе, %	65						
Фракция, мм	6-8						

В качестве вяжущего вещества, применяется общестроительный портландцемент ЦЕМ I 32,2Н производства АО «Горнозаводскцемент» со следующими характеристиками: тонкость помола $2900 \text{ см}^2/\text{г}$, нормальная плотность 26%, сроки схватывания – начало 2 часа 30 минут, конец – 4 часа 20 минут, активность цемента 42,4 МПа.

В качестве заполнителя применялся песок Заюрчумского месторождения с модулем крупности 1,1, истинной плотностью $2,65 \text{ г}/\text{см}^3$, содержанием пылевидных и глинистых частиц 2,4%.

Для приготовления цементно-песчаного раствора с добавкой гидролизного лигнина изначально вручную готовилась сухая цементно-песчаная смесь. После чего в нее вводился гидролизный лигнин, затем добавлялась вода и производилось перемешивание до получения однородной растворной смеси.

Лигнин предварительно подготавливался следующим образом. Навеска очищалась от крупных включений и металла магнитной сепарацией, далее производилась сушка при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$. После этого навеска измельчалась до фракции 6-8 мм, которую затем вводили в цементно-песчаную смесь.

Изготовление образцов из цементно-песчаной смеси с добавкой гидролизного лигнина производилось методом прессования. Для этого приготовленная смесь укладывалась в предварительно смазанные металлические формы с выжимным механизмом. Рабочее давление на образец составляло 2,5 МПа.

С целью получения зависимостей изменения характеристик образцов от содержания в них гидролизного лигнина (X1) и водоцементного отношения (X2) был спланирован и проведен двухфакторный эксперимент с центральным ортогональным планом, с изменением каждого фактора на трех уровнях. При этом количество вводимого гидролизного лигнина составляло

4, 12 и 20 % по массе взамен вяжущего (портландцемента), водоцементное отношение составляло 0,4, 0,5 и 0,6. В ходе эксперимента у образцов определялись следующие показатели качества (функции отклика): предел прочности при сжатии, средняя плотность и удобоукладываемость (жесткость по прибору Красного). План эксперимента в натуральных величинах и среднее значение функции отклика в каждой точке плана приведены в таблице №2.

Таблица №2

План эксперимента в кодированных и натуральных величинах и значения функции отклика в каждой точке плана

№ точки плана	Факторы				Функции отклика		
	в кодированных переменных		в натуральных переменных		R _{сж} , МПа	D, кг/м ³	Ж, с
	X1	X2	ГЛ, %	В/Ц	Y1	Y2	Y3
1	-1	-1	4	0,4	21,9	2164	22
2	-1	0	4	0,5	15,4	2072	0
3	-1	+1	4	0,6	10,9	1988	0
4	0	-1	12	0,4	15,2	2095	36
5	0	0	12	0,5	11,3	2008	9
6	0	+1	12	0,6	8,4	1929	0
7	+1	-1	20	0,4	8,8	2026	56
8	+1	0	20	0,5	8	1945	31
9	+1	+1	20	0,6	4,62	1870	12
K1			0	0,4	23,8	2249	2
K2			0	0,5	18,6	2154	0
K3			0	0,6	14	2068	0

По полученным данным в программном комплексе STATISTICA были построены графики функции отклика, представленные на рис. 3.

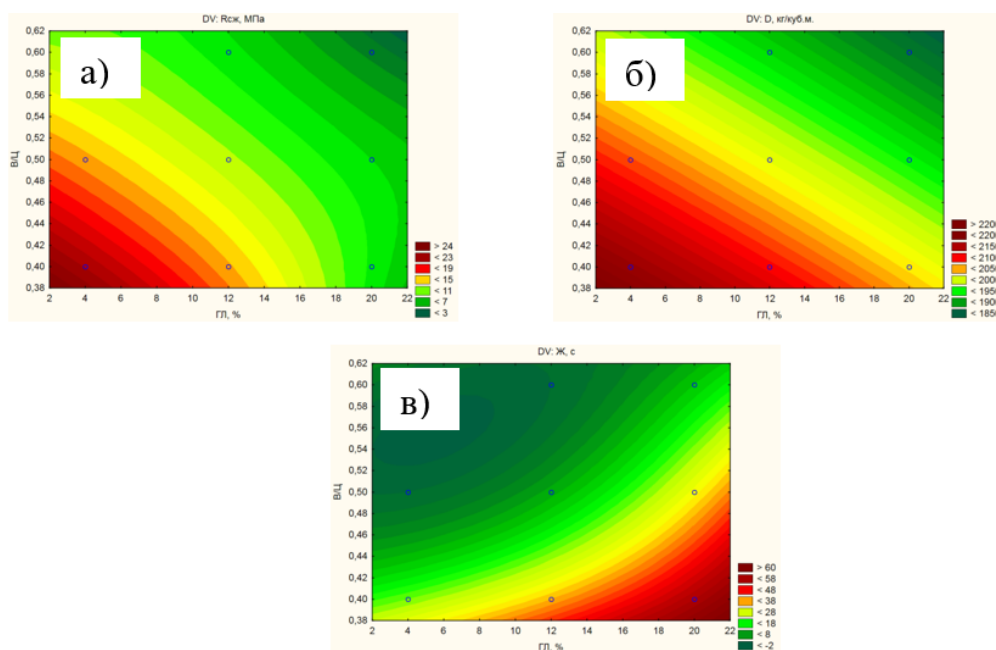


Рис. 3. – Зависимости изменения характеристик цементно-песчаного раствора с добавкой гидролизного лигнина

а) предел прочности при сжатии, МПа; б) средняя плотность, кг/м^3 ;

в) жесткость смеси по прибору Красного, с

Анализируя полученные результаты, необходимо отметить, что на изменение прочности образцов оказывает влияние как В/Ц, так и содержание в смеси гидролизного лигнина. При этом, с увеличением последнего с 4 до 20% прочность при сравнении с прочностью образца контрольного состава К1 снижается до 80%. Аналогичная картина наблюдается и для функции плотности: с увеличением содержания в смеси гидролизного лигнина плотность снижается до 17%. Как видно из рис. 3в, гидролизный лигнин также оказывает влияние на удобоукладываемость смеси: с увеличением расхода лигнина при В/Ц=0,4 жесткость смеси изменяется с 22 до 56 секунд.

Наследующем этапе исследования с помощью инструмента «Поиск решения» пакета Microsoft Excel решалась задача оптимизации состава, при этом целевой функцией была выбрана зависимость изменения прочности от содержания лигнина и В/Ц.

$$\begin{cases}
 R_{сж} = 71,14 + 0,05 * ГЛ - 0,215 * ГЛ^2 - 145,09 * ВЦ + 76,625 * ВЦ^2 - 6,26 * ГЛ * ВЦ + \\
 \quad 0,975 * ГЛ * ВЦ^2 + 0,946 * ГЛ^2 * ВЦ - 1,008 * ГЛ^2 * ВЦ^2 \\
 D = 2647,5 - 8,125 * ГЛ - 0,188 * ГЛ^2 - 1267,5 * ВЦ + 362,5 * ВЦ^2 - 6,25 * ГЛ * ВЦ + \\
 \quad 12,5 * ГЛ * ВЦ^2 + 0,781 * ГЛ^2 * ВЦ - 0,781 * ГЛ^2 * ВЦ^2 \\
 Ж = 294,73 + 12 * ГЛ - 0,797 * ГЛ^2 - 1113,73 * ВЦ + 1030 * ВЦ^2 - 37,5 * ГЛ * ВЦ + \\
 \quad 25 * ГЛ * ВЦ^2 + 3,36 * ГЛ^2 * ВЦ - 3,125 * ГЛ^2 * ВЦ^2
 \end{cases} \quad (1)$$

где $R_{сж}$ – предел прочности при сжатии (МПа); D – средняя плотность образцов ($кг/м^3$); $Ж$ – жесткость растворной смеси по прибору Красного (с); $ГЛ$ – содержание в смеси гидролизного лигнина, %; $ВЦ$ – водоцементное отношение.

В результате оптимизации системы уравнений (1) с учетом требований к стеновым блокам (по аналогии с керамзитобетонными блоками – марка по средней плотности не более D2000, класс бетона по прочности при сжатии не менее B5) были получены составы с характеристиками, указанными в таблице 3.

Следует отметить, что за более предпочтительный был принят состав №2, характеризующейся большим пределом прочности при сжатии и маркой по средней плотности D2000. При этом прогнозируемая жёсткость смеси для обоих составов составляет 20 секунд, что соответствует оптимальной жесткости при вибропрессовании [7, 8].

Таблица 3

Характеристики оптимальных составов цементно-песчаных смесей с добавкой гидролизного лигнина

Состав	ГЛ, %	В/Ц	$R_{сж}$, МПа	D , $кг/м^3$	Ж, с	Примечание
1	15	0,48	10,4	2000	20	
2	20	0,55	6,4	1903	20	

Таким образом, в результате проведенного исследования было установлено, что добавление лигнина Косьюинского гидролизного завода к цементно-песчаному раствору приводит к снижению его прочностных

показателей и не обеспечивает в достаточной мере уменьшение показателей по плотности. Это может быть связано с высоким содержанием в составе лигнина полисахаридов, которые, как известно, оказывают разрушающее действие на цементную матрицу [9, 10].

Между тем, при условии обеспечения требуемой долговечности, добавка лигнина к цементно-песчаным растворам и производство на основе предложенного состава стеновых материалов будет способствовать утилизации крупнотоннажных отходов гидролизной промышленности и, в целом, улучшению экологической ситуации в Пермском крае.

Литература

1. Шегельман И.Р., Васильев А.С., Щукин П.О., Галактионов О.Н., Суханов Ю.В. Рециклинг отходов: актуальность возрастает// Инженерный вестник Дона. 2014. №3. URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_31_Shegelman_Vas.pdf_2479.pdf.
2. Oriyomi M. Okeyinka, David A. Oloke, Jamal M. Khatib A review on recycled use of solid wastes in building materials// International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering. 2015. Vol.9. No. 12. pp. 1578-1587.
3. Бесфамильная Е.В., Бандурина И.П. Совершенствование методов развития рециклинговых технологий утилизации промышленных и бытовых отходов // Инженерный вестник Дона. 2015. №2. ч.2. URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_117_becfamilnaya.pdf_42b6654733.pdf.
4. Пугин К. Г. Промышленная экология. Утилизация крупнотоннажных отходов производства: учебное пособие / Пермь: Изд-во ПНИПУ. 2016. 95 с.
5. Конюхов В.Ю., Коновалов П.Н., Суслов К.В., Васильева К.С. Методы утилизации и основные направления применения лигнина // Молодежный вестник ИРГТУ. 2015. № 2. С. 20.

6. Ввод общей площади жилых домов по материалам стен в Российской Федерации (по состоянию на 28.03.2018 г.). URL: gks.ru/free_doc/new_site/business/stroit/stroi_sten.xls (дата обращения: 10.08.2018 г.).

7. Емельяненко Н.Г., Стоянов Ф.А., Метелев А.В., Бочарова Е.А. Оптимизация параметров режима работы вибропресса для формования бетонных изделий // Вісник приазовського державного технічного університету. Технічні науки. 2011. №22. С. 212-216.

8. Максимов С.В., Кудряшова Р.А., Рябцев В.Ю. Применение суперпластификатора «Полипласт СП-3» в конструкционном керамзитобетоне // Вестник ульяновского государственного технического университета. 2010. №1(49). С. 63-65.

9. Peschard A., Govin A., Grosseau P., Guilhot B., Guyonnet R. Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages// Cement and Concrete Research. 2004. №34. pp. 2153 – 2158.

10. Акимова Н.В., Шепеленко Т.С., Саркисов Д.Ю., Саркисов Ю.С. Влияние продуктов сахарной коррозии цемента на кинетику структурообразования системы «цемент-вода» // Вестник томского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №6(53). С. 128-134

References

1. Shegel'man I.R., Vasil'ev A.S., Shchukin P.O., Galaktionov O.N., Suhanov YU.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014. №3. URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_31_Shegelman_Vas.pdf_2479.pdf

2. Oriyomi M. Okeyinka, David A. Oloke, Jamal M. Khatib. International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering. 2015. vol. 9. №12. pp. 1578-1587.



3. Besfamil'naya E.V., Bandurina I.P. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015. №2. ch.2. URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_117_becfamilnaya.pdf_42b6654733.pdf.
4. Pugin K.G. Promyshlennaya ehkologiya. Utilizaciya krupnotonnazhnyh othodov proizvodstva: uchebnoe posobie [Industrial ecology. Utilization of large-tonnage production waste]. Perm': Izd-vo PNIPU, 2016. 95 p.
5. Konyuhov V.YU., Konovalov P.N., Suslov K.V., Vasil'eva K.S. Molodezhnyj vestnik IRGTU. 2015. № 2. pp. 20.
6. Vvod obshchej ploshchadi zhilyh domov po materialam sten v Rossijskoj Federacii (po sostoyaniyu na 28.03.2018 g.) [Entering the total area of apartment houses on wall materials in the Russian Federation (as of 28.03.2018)]. URL: gks.ru/free_doc/new_site/business/stroit/stroi_sten.xls.
7. Emel'yanenko N.G., Stoyanov F.A., Metelev A.V., Bocharova E.A. Visnik priazovskogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu. Tekhnichni nauki. 2011. №22. pp. 212-216.
8. Maksimov S.V., Kudryashova R.A., Ryabcev V.YU. Vestnik ul'yanovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2010. №1(49). pp. 63-65.
9. Peschard A., Govin A., Grosseau R., Guilhot V., Guyonnet R. Cement and Concrete Research. 2004. №34. pp. 2153 – 2158.
10. Akimova N.V., Shepelenko T.S., Sarkisov D.YU, Sarkisov YU.S. Vestnik tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. 2015. №6(53). pp. 128-134.